



(51) Internationale Patentklassifikation 7 :  B29C 47/10, C08K 7/10, C08J 3/20		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58071  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01580  (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 2000 (25.02.00)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 199 13 661.0 25. März 1999 (25.03.99) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): ANDERLIK, Rainer [DE/DE]; Albert-Fraenckel-Strasse 9, D-69126 Heidelberg (DE). MEHLER, Christof [DE/DE]; Mundenheimer Str. 222, D-67061 Ludwigshafen (DE). GRUTKE, Stefan [DE/DE]; Walter-Bruch-Str. 3, D-67434 Neustadt (DE). HOFMANN, Jürgen [DE/DE]; Münchbuschweg 30c, D-67069 Ludwigshafen (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			

(54) Title: METHOD OF INCORPORATING AT LEAST ONE SOLIDS POWDER A INTO A MELT CONTAINING AT LEAST A THERMOPLASTIC POLYMER B

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM EINARBEITEN MINDESTENS EINES FESTSTOFFPULVERS A IN DIE SCHMELZE MINDESTENS EINES THERMOPLASTISCHEN POLYMEREN B

#### (57) Abstract

The invention relates to a continuous method of incorporating at least one solids powder A into a melt containing at least a thermoplastic polymer B, in an extruder. The polymer B is fed into the extruder at one end either in the form of granules which are then melted in the extruder or in the form of a melt, and the solids powder A is fed into the extruder at the same point and/or downstream of the point at which the polymer B is fed into the extruder. Downstream of the feed-in point(s) of A and B water is injected into the extruder.

#### (57) Zusammenfassung

Es wird ein kontinuierliches Verfahren zum Einarbeiten mindestens eines Feststoffpulvers A in eine Schmelze, die mindestens ein thermoplastisches Polymer B enthält, in einem Extruder vorgeschlagen, wobei das Polymer B in Form von Granulat, das im Extruder aufgeschmolzen wird, oder als Schmelze an einem Extruderende und das Feststoffpulver A an derselben Stelle und/oder stromabwärts der Zugabestelle für das Polymer B auf den Extruder gegeben werden, und wobei stromabwärts der Zugabestelle(n) für A und B Wasser in den Extruder eingespritzt wird.

BEST AVAILABLE COPY

feindispersierte Nanocomposites auf der Basis unterschiedlichster thermoplastischer Kunststoffe und Polyamide erhalten, die sich durch gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Oberflächenqualität auszeichnen.

5 Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, ein technisch einfaches Verfahren zur Verfügung zu stellen, wonach der Dispergierungsgrad von Feststoffpulvern in Polymerschmelzen und damit verbundene anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere mechanische Eigenschaften, weiter verbessert werden.

10 Die Lösung geht aus von einem kontinuierlichen Verfahren zum Einarbeiten mindestens eines Feststoffpulvers A in eine Schmelze die mindestens ein thermoplastisches Polymer B enthält, in einem Extruder, wobei das Polymer B in Form von Granulat, das im Extruder aufgeschmolzen wird, oder als Schmelze an einem Extruderende und das Feststoffpulver A an derselben Stelle und/oder stromabwärts 15 der Zugabestelle für das Polymer B auf den Extruder gegeben werden.

Die Erfindung ist dann dadurch gekennzeichnet, daß stromabwärts der Zugabestelle(n) für A und B Wasser in den Extruder eingespritzt wird.

20 Es ist bekannt, daß der Zerteileffekt in einem Extruder durch die Erhöhung der Schubspannung verbessert werden kann. Dabei kann die Schubspannung durch eine konstruktive Ausgestaltung des Extruders, beispielsweise eine Schneckenverschärfung insbesondere bei den strukturviskosen Thermoplastschmelzen nur in begrenztem Maße erhöht werden. Der Begriff „Schneckenverschärfung“ bezeichnet in bekannter Weise im Falle eines Zweischneckenextruders die verstärkte Anordnung von Knet- und Mischelementen im Schneckenkonzept mit der Folge, daß bei sonst gleichen Betriebsbedingungen mehr Energie in der Schmelze dissipiert wird. Es wurde überraschend gefunden, daß eine weitere 25 Erhöhung der Schubspannung und damit Verbesserung des Zerteileffekts über den durch konstruktive Maßnahmen erreichbaren Bereich hinaus durch Einspritzung von Wasser in den Extruder bewirkt werden kann. Es wird davon ausgegangen, 30 daß durch die Verdampfungsenthalpie des Wassers die Schmelze abkühlt, dadurch

einen Viskositätsanstieg bewirkt, der eine Erhöhung der Schubspannung nach sich zieht und somit zu einem verbesserten Zerteileffekt führt.

Feststoffpulver A

5 Gemäß dem vorliegenden Verfahren können Feststoffpulver beliebiger Teilchengröße, insbesondere aber auch feine Feststoffpulver, das heißt mit mittlerer Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 100 µm, insbesondere von 0,1 bis 10 µm, verarbeitet werden.

10 Das Verfahren eignet sich besonders zum Einarbeiten mindestens eines Schichtsilikats als Feststoffpulver A.

Unter Schichtsilikaten (Phyllosilikaten) versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO<sub>4</sub>-Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Als Beispiele für synthetische und natürliche Schichtsilikate (Phyllosilikate) seien 20 Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskит, Muscovit, Allevardit, Amesit, hectorit, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Talkum, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit und Fluor enthaltende synthetische Talkum-Typen genannt. Besonders bevorzugt sind Montmorillonit und Betonit. Die Schichtdicken betragen üblicherweise 5 bis 100 Å und ganz 25 besonders bevorzugt 8 bis 25 Å (Abstand der Schichtoberkante zur darauf-folgenden Schichtunterkante).

Hierbei ist es möglich, den Schichtabstand weiter zu vergrößern, indem man das Schichtsilikat beispielsweise mit Polyamidmonomeren zum Beispiel bei 30 Temperaturen von 25 bis 300°C, vorzugsweise von 80 bis 280°C und insbesondere von 80 bis 260°C über eine Verweilzeit von in der Regel von 5 bis 120 Min., vorzugsweise von 10 bis 60 Min., umsetzt (Quellung). Je nach Dauer der

Verweilzeit und Art des gewählten Monomeren vergrößert sich der Schichtabstand zusätzlich um 10 bis 150 Å, vorzugsweise um 10 bis 50 Å. Die Länge der Blättchen beträgt üblicherweise bis zu 2000 Å, vorzugsweise bis zu 1.500 Å. Etwa vorhandene oder sich aufbauende Präpolymere tragen in der Regel eben falls zur Quellung der Schichtsilikate bei.

Weiterhin eignen sich als Feststoffpulver A zur Verarbeitung nach dem vorliegenden Verfahren besonders Farbstoffpigmente. Farbstoffpigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe zum Beispiel R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, Seite 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ( $2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Spinellschwarz ( $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ ), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), Seite 78 ff.).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel erhältlich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, zum Beispiel Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispergierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Thermoplastische Polymere B

Die thermoplastischen Kunststoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus Polyamiden, Vinylpolymeren, Polyester, Polycarbonaten, Polyaldehyden und 5 Polyketonen. Besonders bevorzugt sind Polyamide.

Als polyamidbildende Monomere kommen Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam, Önantlactam, Capryllactam und Lauryllactam sowie deren Mischungen, bevorzugt  $\epsilon$ -Caprolactam in Frage. Als weitere polyamidbildende Monomere können 10 beispielsweise Dicarbonsäuren, wie Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure sowie Terephthalsäure und Isophthalsäure, Diamine wie C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyldiamine, insbesondere mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Hexamethylendiamin, Tetramethylendiamin oder 15 Octamethylendiamin, ferner m-Xylylendiamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, Bis-(4-aminophenyl)-propan-2,2 oder Bis-(4-aminoxylohexyl)-methan, sowie Mischungen von Dicarbonsäuren und Diaminen jeweils für sich in beliebigen Kombinationen im Verhältnis zueinander, jedoch vorteilhaft im äquivalenten 20 Verhältnis wie Hexamethylendiammoniumadipat, Hexamethylendiammoniumterephthalat oder Tetramethylendiammoniumadipat, bevorzugt Hexamethylendiammoniumadipat und Hexamethylendiammoniumterephthalat eingesetzt werden. Besondere technische Bedeutung haben Polycaprolactam, Polyamide, die aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure und Polyamide, die aus  $\epsilon$ -Caprolactam, Hexamethylendiamin, Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure aufgebaut sind, 25 insbesondere Polyamid 6 (aus  $\epsilon$ -Caprolactam) und Polyamid 6,6 (aus Hexamethylendiamin/Adipinsäure) erlangt.

Zur Herstellung von Vinylpolymeren geeignete Monomere sind Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, 30 Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Acrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat,

Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Ethylacrylamid, n-Propylacrylamid, Isopropylacrylamid, Acrylnitril, Vinylalkohol, Norbonadien, N-Vinylcarbazol, Vinylpyridin, 1-Buten, Isobuten, 5 Vinylidencyanid, 4-Methylpenten-1-vinylacetat, Vinylisobutylether, Methylvinylketon, Vinylvinylketon, Methylvinylether, Vinylvinylether, Vinyl-vinylsulfid und Acrolein. Diese Monomeren können alleine oder in Kombiation untereinander verwendet werden. Bevorzugte Vinylpolymere sind Polystyrol, insbesondere syndiotaktisches Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylchlorid.

10

Des weiteren sind Polyester als thermoplastische Kunststoffe geeignet, bevorzugt auf der Basis von Terephthalsäure und Diolen, besonders bevorzugt sind Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat.

15

Weitere geeignete thermoplastische Kunststoffe sind Polycarbonate, Polyketone und Polyaldehyde wie Polyoxymethylen.

20

Das thermoplastische Polymer B kann über einen Einfülltrichter an einem Extruderende in den Extruder eingezogen werden und anschließend im Extruder aufgeschmolzen werden, es ist jedoch ebenso möglich, das thermoplastische Polymere B in geschmolzenem Zustand in den Extruder einzuziehen.

25

Zusätzlich zum Feststoffpulver A und zum Polymergranulat B können Füll- und/oder Zusatzstoffe eingearbeitet werden. Als Füllstoffe eignen sich teilchen- oder faserförmige Füllstoffe. Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide). Bevorzugt werden faserförmige Füllstoffe eingesetzt. Beispiele geeigneter faserförmiger Füllstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern oder Glasfasern. Besonders bevorzugt werden Glasfasern verwendet. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 $\mu$ m. Die Einar-

beitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

5 Weiterhin können Zusatzstoffe eingearbeitet werden. Als solche Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolette Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Weichmacher zu nennen.

10

Es ist möglich, Feststoffpulver A an der selben Stelle mit der Polymerschmelze B bzw. dem Polymergranulat B in den Extruder einzuziehen, es ist jedoch auch möglich, das Feststoffpulver A beabstandet von der Polymerschmelze B auf den Extruder zu geben.

15

Der Gewichtsanteil an Feststoffpulver A in der Gesamtrezeptur liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 70 %, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 %.

20

Grundsätzlich sind bezüglich der Bauformen der Extruder, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, keine Grenzen gesetzt. Es können Maschinen mit einer oder mehreren parallel angeordneten Schneckenspindeln eingesetzt werden, die in einem meist horizontal angeordneten zylindrischen, achtförmigen oder sonstwie an die Schneckenzahl angepaßten Gehäuse umlaufen. Besonders geeignet sind 25 gleichsinnig drehende Zweischneckenextruder. Erfindungsgemäß einsetzbare Extruder müssen Entlüftungsöffnungen für flüchtige Anteile, insbesondere für das verdampfte Wasser, aufweisen, die grundsätzlich an beliebiger Stelle im Extrudergehäuse angeordnet sein können.

30

Die Extruder können erfindungsgemäß mit jeder geeigneten Drehzahl betrieben werden. Bevorzugt wird ein Drehzahlbereich von ca. 100 bis ca. 1200 Umdrehungen/min.

Erfnungsgemäß kann Wasser grundsätzlich an jeder beliebigen Stelle stromabwärts der Zugabestelle(n) für Feststoffpulver A und der thermoplastischen Polymer B zugegeben werden, wobei es möglich ist, die Zugabe verteilt über 5 mehrere Stellen vorzunehmen. Besonders bevorzugt wird jedoch das Wasser an einer einzigen Einspritzstelle zugegeben.

Vorteilhaft ist die erste oder einzige Einspritzstelle für Wasser von der Zugabestelle für das Feststoffpulver A um 1 bis 20 Extruderdurchmesser, bevorzugt um 3 10 bis 6 Extruderdurchmesser beabstandet.

In geeigneter Weise wird eine Wassermenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf den Gesamtdurchsatz des Extruders eingespritzt.

15 Es ist möglich, die Extruderschnecke(n) im Bereich der Einspritzstelle(n) für Wasser mit einem oder mehreren Knetblöcken zu bestücken.

Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren weist der Extruderaustrag in der Regel 20 einen hohen Homogenisierungsgrad auf, so daß es sich erübrigt, den Extruderaustrag erneut auf den Extruder aufzugeben. Das Einarbeiten des mindestens eines Feststoffpulvers A in die mindestens eine Schmelze thermoplastischen Polymeren B erfolgt somit bevorzugt in einem einzigen Extruder-durchgang.

25 Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhaltenen Zusammensetzungen können in bekannter Weise zu Formkörpern, Folien oder Fasern verarbeitet werden.

30 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Die Viskositätszahl (ml/g) der Polyamide wurde an 1 Gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C bestimmt.

Das Elastizitätsmodul (E-Modul [N/mm<sup>2</sup>]) wurde nach ISO 527-2 aus der  
5 Neigung der Tangente am Ursprung der Zugspannungskurve bei einer  
Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min an Zugstäben ermittelt (Mittelwert aus 10  
Prüfungen).

Die Bruchspannung (MPa) wurde nach ISO 527-2 bei einer Prüfgeschwindigkeit  
10 von 5 mm/min als Mittelwert aus 10 Messungen bestimmt.

Die Schlagzähigkeit (Charpy gekerbt [KJ/m<sup>2</sup>]) wurde an ungekerbten ISO-Stäben  
nach ISO 179/Teil 1 gemessen.

15 Die Versuche wurden auf einem Extruder ZSK 40 der Firma Werner & Pfleiderer,  
Stuttgart bei einer Verarbeitungstemperatur von 250°C (Beispiele 1 bis 4, sowie  
V1, V3 und V4) bzw. von 280°C (Beispiele V5,5 und 6), einer Schnecken-  
drehzahl von 250 U/min und einem Durchsatz von 20 kg/h durchgeführt. Die Ver-  
arbeitungstemperatur bezeichnet wie üblich die über die Heizung am Außen-  
20 mantel des Extruders vorgegebene Temperatur.

In sämtlichen Beispielen wurde ein jeweils konstanter Anteil von 5 Gew.-%  
Feststoffpulver und 95 Gew.-% Polyamidschmelze eingesetzt.

25 Als Feststoffpulver wurden delamierte Schichtsilikate, sogenannte Minerale  
SCPX der Firma Southern Clay Products, USA, eingesetzt, wobei von  
Montmorillonit ausgegangen wird, das mit Aminen, insbesondere mit quartären  
Aminen hydrophobiert wird. Die Herstellung der hydrophobierten Schichtsilikate  
wird im folgenden am Beispiel des Minerals SCPX 1139 beschrieben, wobei das  
30 Hydrophobierungsmittel Di-2-hydroxyethyl-methylstearylamin ist:

In einem Rührkessel wurden 1 kg gereinigtes Montmorillonit als 2 Gew.-%ige wäßrige Lösung mit einer Ionenaustauschkapazität von 120 meq/100g mit 2,5 mol Di-2-hydroxyethyl-methylstearylamin sowie 1 l 3-molarer wäßriger HCl bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 30 Minuten umgesetzt. Anschließend 5 wurde die Suspension filtriert, der Niederschlag mit Wasser gereinigt und sprühgetrocknet. Der Schichtabstand betrug 29,2 Å (bestimmt durch Röntgenweitwinkelstreuung:  $\lambda = 0,15\text{ }418\text{ nm}$ ), Mineral SCPX 1139 der Firma Southern Clay Products, USA.

10 Die Minerale SCPX 1304, 1137 bzw. SCPX 1138 wurden analog hergestellt, mit dem Unterschied, daß für SCPX 1304 12 Amino-Laurylsäure, für SCPX 1137 Trimethyl-stearylamin bzw. für SCPX 1138 Dimethylbenzylstearylamin verwendet wurde.

15 Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Beispiel Nr.	V1	1	2	V3	3	V4	4	V5	5	6
Polymer	Polyamid 6									
Feststoffpulver	SCPX 1304			SCPX 1138			SCPX 1137			SCPX 1139
Talkum	0	0	0	0	0	0	5	5	0	0
Wasser (%)	0	1	3	0	4	0	3	0	1	3
Viskositätszahl [ml/g]	146	146	141	150	149	156	152	146	150	148
E-Modul [MPa]	4650	4730	4790	5060	5150	5790	5920	4760	4940	4960
Bruchspannung [MPa]	55	65	59	75	82	86	88	73	75	76
Charpy gek. [KJ/m <sup>2</sup> ]	2,6	3,8	3,9	4,7	4,9	5,5	5,9	2,9	3,4	3,9

Die mit V markierten Vergleichsbeispiele (V1, V3, V4 und V5) wurden ohne Zugabe von Wasser in den Extruder gefahren. Wie die in der obigen Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, wurde in sämtlichen Beispielen 1 bis 6, d. h. sowohl für Polyamid 6 als auch für Polyamid 66 sowie für die eingesetzten Schichtsilikate SCPX (1304) 1137, 1138 und 1139, unabhängig von der Zugabe eines zweiten Füllstoffs (Talkum) eine Erhöhung der Steifigkeit (gemessen als Elastizitätsmodul) erreicht.

**Patentansprüche**

5    1. Kontinuierliches Verfahren zum Einarbeiten mindestens eines Feststoffpulvers A in eine Schmelze, die mindestens ein thermoplastisches Polymer B enthält, in einem Extruder, wobei das Polymer B in Form von Granulat, das im Extruder aufgeschmolzen wird, oder als Schmelze an einem Extruderende und das Feststoffpulver A an derselben Stelle und/oder stromabwärts der

10    Zugabestelle für das Polymer B auf den Extruder gegeben werden, dadurch gekennzeichnet, daß stromabwärts der Zugabestelle(n) für A und B Wasser in den Extruder eingespritzt wird.

15    2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser an einer oder mehreren, bevorzugt an einer Stelle in den Extruder eingespritzt wird.

20    3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste oder einzige Einspritzstelle für Wasser von der Zugabestelle für das Feststoffpulver A um 1 bis 20 Extruderdurchmesser, bevorzugt um 3 bis 6 Extruderdurchmesser, beabstandet ist.

25    4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die eingespritzte Wassermenge 0,1 – 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtdurchsatz des Extruders, beträgt.

30    5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Extruderschnecke(n) im Bereich der Einspritzstelle(n) für Wasser mit einem oder mehreren Knetblöcken bestückt ist.

35    6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Einarbeiten des mindestens einen Feststoffpulvers A in die mindestens

eine Schmelze eines thermoplastischen Polymeren B in einem Extruderdurchgang erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoffpulver A mineralische Feststoffpulver, insbesondere Schichtsilikate oder Pigmente, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß als thermoplastische Polymere B Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und/oder Polyamid 66, eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen Gewichtsanteil an Feststoffpulver A in der Gesamtrezeptur im Bereich von 0,1 bis 70 %, bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 %..
10. Formkörper, Folien oder Fasern erhältlich aus Zusammensetzungen hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 00/01580

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 B29C47/10 C08K7/10 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 B29C C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, RAPRA

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 536 613 A (CHANG HUI ET AL) 16 July 1996 (1996-07-16) column 8, line 12 - line 41 column 11, line 13 -column 12, line 13 column 15, line 23 - line 47 claims 1-13; figure	1-7
Y	---	8-10
Y	EP 0 747 323 A (AMCOL INTERNATIONAL CORP) 11 December 1996 (1996-12-11) page 13, line 19 - line 33 page 16, line 3 - line 20 example 3 page 20, line 37 - line 47 claims	8-10
A	---	1-7
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

**Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2000

Date of mailing of the international search report

26/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jensen, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/01580

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 385 776 A (MAXFIELD MACRAE ET AL) 31 January 1995 (1995-01-31) examples -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int. application No

PCT/EP 00/01580

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5536613	A	16-07-1996	NONE		
EP 0747323	A	11-12-1996	US	5578672 A	26-11-1996
			CA	2178398 A	08-12-1996
			JP	9020514 A	21-01-1997
			US	5721306 A	24-02-1998
			US	5837763 A	17-11-1998
			US	5760121 A	02-06-1998
			US	5844032 A	01-12-1998
			US	5849830 A	15-12-1998
			US	5877248 A	02-03-1999
US 5385776	A	31-01-1995	CA	2148913 A	26-05-1994
			EP	0668888 A	30-08-1995
			JP	8503250 T	09-04-1996
			WO	9411430 A	26-05-1994

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01580

**A: KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 B29C47/10 C08K7/10 C08J3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, RAPRA

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 536 613 A (CHANG HUI ET AL) 16. Juli 1996 (1996-07-16) Spalte 8, Zeile 12 - Zeile 41 Spalte 11, Zeile 13 - Spalte 12, Zeile 13 Spalte 15, Zeile 23 - Zeile 47 Ansprüche 1-13; Abbildung	1-7
Y	---	8-10
Y	EP 0 747 323 A (AMCOL INTERNATIONAL CORP) 11. Dezember 1996 (1996-12-11) Seite 13, Zeile 19 - Zeile 33 Seite 16, Zeile 3 - Zeile 20 Beispiel 3 Seite 20, Zeile 37 - Zeile 47 Ansprüche	8-10
A	---	1-7
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipps oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. Juni 2000

26/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Jensen, K

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

In. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01580

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 385 776 A (MAXFIELD MACRAE ET AL) 31. Januar 1995 (1995-01-31) Beispiele -----	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/01580

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5536613	A	16-07-1996	KEINE		
EP 0747323	A	11-12-1996	US 5578672 A		26-11-1996
			CA 2178398 A		08-12-1996
			JP 9020514 A		21-01-1997
			US 5721306 A		24-02-1998
			US 5837763 A		17-11-1998
			US 5760121 A		02-06-1998
			US 5844032 A		01-12-1998
			US 5849830 A		15-12-1998
			US 5877248 A		02-03-1999
US 5385776	A	31-01-1995	CA 2148913 A		26-05-1994
			EP 0668888 A		30-08-1995
			JP 8503250 T		09-04-1996
			WO 9411430 A		26-05-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT-OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ~~FADED TEXT OR DRAWING~~**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ~~GRAY SCALE DOCUMENTS~~**
- ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**